

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192649

(P2003-192649A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I              | ターム(参考)      |
|---------------------------|-------|------------------|--------------|
| C 0 7 C 217/58            |       | C 0 7 C 217/58   | 2 H 0 2 5    |
| 213/02                    |       | 213/02           | 4 H 0 0 6    |
| 219/28                    |       | 219/28           |              |
| C 0 7 D 295/08            |       | C 0 7 D 295/08   | Z            |
| // G 0 3 F 7/038          | 5 0 5 | G 0 3 F 7/038    | 5 0 5        |
|                           |       | 審査請求 未請求 請求項の数 3 | O L (全 11 頁) |

(21) 出願番号 特願2001-397522(P2001-397522)

(22) 出願日 平成13年12月27日 (2001. 12. 27)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 大島 栄治

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(72) 発明者 竹中 潤治

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

Fターム(参考) 2H025 AC06 AD01 BD00 BJ10

4H006 AA01 AA02 AA03 AB76 AC52

BB12

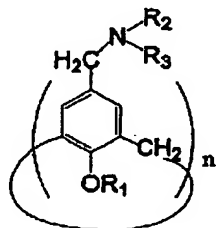
(54) 【発明の名称】 カリックスアレーン誘導体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 様々な溶媒に溶解し、フィルム形成時に結晶化の起こらない新規カリックスアレーン誘導体を提供する。

【解決手段】 一般式(1)

【化1】



(1)

れるカリックスアレーン誘導体を提供する。

(式中、好ましくは、nは4または6であり、R<sub>1</sub>はメチル基またはプロピル基であり、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基、クロロエチル基、クロロブチル基、；プロベニル基、または、これらが結合して形成する環がビベリジノ環である。)で示さ

(2)

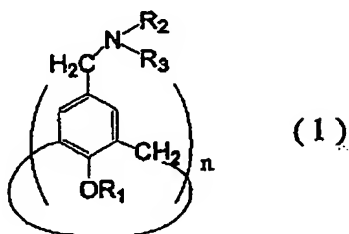
特開2003-192649

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

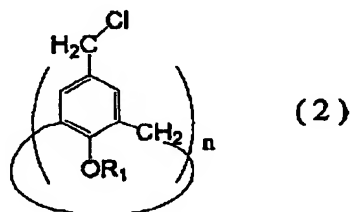
【化1】



(式中、nは4～10の整数であり、R<sub>1</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、メタクリロイル基またはアクリロイル基であり、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立して水素原子または置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基若しくはアリール基であり、少なくとも一方は水素原子ではなく、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とが結合して環を形成してもよい。)で示されるカリックスアレーン誘導体。

【請求項2】 下記一般式(2)

【化2】



(式中、nは4～10の整数であり、R<sub>1</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、メタクリロイル基またはアクリロイル基である。)で示されるクロロメチル化カリックスアレーンとアミンとを反応させることを特徴とする請求項1に記載のカリックスアレーン誘導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のカリックスアレーン誘導体を含むフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なカリックスアレーン誘導体に関する。さらに詳しくは、ネガ型電子線レジストとして有用な新規なカリックスアレーン誘導体に関する。

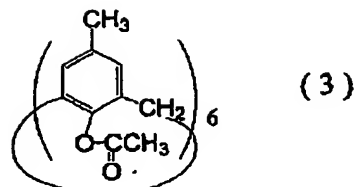
【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製造において、近年、加工パターンの超微細化に対応できるレジストが必要とされている。なかでもカリックスアレーン誘導体をレジストモノマーとして用いると、解像度が約10nmという高レベルの微細パターンを形成できることが特公平7-23340号公報に記載されている。ここで使用されたレジストモノマーは、下記式(3)

2

【0003】

【化3】

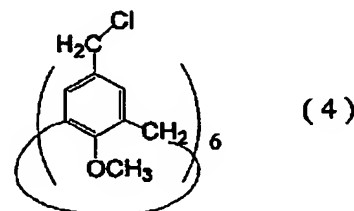


【0004】で示されるカリックスアレーンのアセチル化物(5, 11, 17, 23, 29, 35-ヘキサメチル-37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサアセトキシカリックス[6]アレーン)である。しかし、この化合物を用いたレジストの電子線に対する感度は約1000μC/cm<sup>2</sup>であり、まだ十分に満足できるものではない。

【0005】一方、特開平9-236919号には、下記式(4)

【0006】

【化4】



【0007】で示されるクロロメチル化カリックスアレーン(5, 11, 17, 23, 29, 35-ヘキサクロロメチル-37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサメトキシカリックス[6]アレーン)を電子線レジストとして使用することが記載されている。この化合物はクロロメチル化により、感度が約600μC/cm<sup>2</sup>まで向上したことが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のカリックスアレーン誘導体は、溶解できる溶媒が限られており、クロロホルム、クロロベンゼンといった、環境保護の観点から使用が懸念される溶媒や、テトラヒドロフラン、N、N'-ジメチルホルムアミドなどの特殊な溶媒などにしか溶解しないものが多かった。また、従来のカリックスアレーン誘導体は、結晶性が高く、製膜時に結晶化が起り、レジストとして好適な平坦なフィルムが得られ難いという欠点があるなど、改良の余地があった。

【0009】したがって、本発明の目的は、多種の溶媒に溶解し、結晶化の少ない平坦なフィルムを形成できるカリックスアレーン誘導体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行ってきた。その結果、特定の

(3)

特開2003-192649

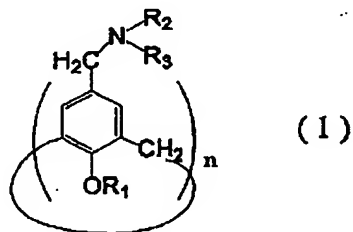
3

置換アミノ基を有するカリックスアレーン誘導体が、多種の溶媒に溶解し、さらにこの溶液を基板上に塗布すると、結晶化の起こらないフィルムを形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、下記一般式(1)

【0012】

【化5】



【0013】(式中、 $n$ は4~10の整数であり、 $R_1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラキル基、アリール基、メタクリロイル基またはアクリロイル基であり、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立して水素原子または置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基若しくはアリール基であり、少なくとも一方は水素原子ではなく、 $R_2$ と $R_3$ とが結合して環を形成してもよい。)で示されるカリックスアレーン誘導体である。

【0014】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)において、 $n$ は4~10の整数である。カリックスアレーン誘導体の分子量が大きくなると、レジストとして使用した場合、解像度が減少し、また形成したフィルムの耐熱性が減少するので、 $n$ は4~8の整数であることが好ましく、さらに、原料のカリックスアレーンが収率よく得られるといった点から、 $n$ は4、6または8であることがより好ましい。

【0015】前記一般式(1)において、 $R_1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラキル基、アリール基、メタクリロイル基またはアクリロイル基である。上記のアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基がより望ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、 $t$ -オクチル基などが挙げられる。

【0016】シクロアルキル基としては、炭素数3~8のものが好ましく、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

【0017】アルケニル基としては、炭素数2~8のものが好ましく、具体的には、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基などが挙げられる。

【0018】アラキル基としては、炭素数7~12のものが好ましく、具体的にはベンジル基、フェネチル

10

基、ジメチルベンジル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

【0019】アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0020】前記一般式(1)中、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立して水素原子または置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基若しくはアリール基であり、少なくとも一方は水素原子ではなく、 $R_2$ と $R_3$ とが結合して環を形成してもよい。上記のアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、 $R_1$ で説明した基と同じものを挙げることができる。

【0021】上記アルキル基、アルケニル基若しくはアリール基は、置換されていても良く、その置換基としては以下のような基を挙げるすることができる。例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~8のアルコキシ基、アセチル基、アミノ基等を挙げるすることができる。

20

【0022】これらの置換基を有するアルキル基、アルケニル基若しくはアリール基を具体的に例示すると、例えば、置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、アセチルメチル基、アセチルエチル基、アセチルプロピル基、アセチルブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基などが挙げられる。

30

【0023】置換されたアルケニル基としては、クロロビニル基、クロロプロペニル基、アセチルプロペニル基、ヒドロキシプロペニル基、メトキシプロペニル基などが挙げられる。

【0024】置換されたアリール基としては、ヒドロキシフェニル基、アセチルフェニル基、アミノフェニル基、クロロフェニル基などが挙げられる。

【0025】上記した $R_2$ および $R_3$ の内、少なくとも一方は水素原子ではない。

【0026】また、 $R_2$ および $R_3$ が結合して環を形成したものとしては、 $R_2$ および $R_3$ が結合した窒素原子を含めて、ピペリジノ基、ピロリジノ基、モルホリノ基などを挙げるすることができる。

【0027】上記したカリックスアレーン誘導体の中でも、より多くの種類の溶媒に対する溶解性が高いといった理由により下記一般式(1)

【0028】

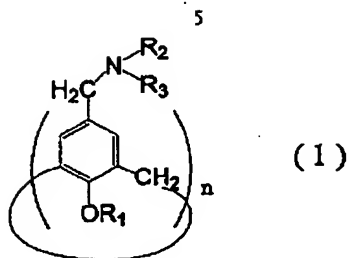
【化6】

50

(4)

特開2003-192649

6



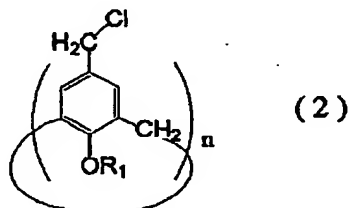
(1)

【0029】(式中、 $n$ は4または6であり、 $R_1$ はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基であり、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基、クロロエチル基、クロロブチル基等のヒドロキシ基置換またはハロゲン原子置換のアルキル基；プロベニル基等のアルケニル基であり、または、これらが結合して形成する環がピペリジノ環である。)で示されるカリックスアレーン誘導体が、本発明において好ましい化合物である。

【0030】本発明のカリックスアレーン誘導体の製造方法は特に限定されないが、下記に説明する方法が好適である。即ち、下記的一般式(2)

【0031】

【化7】



(2)

【0032】(式中、 $n$ は4~10の整数であり、 $R_1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、メタクリロイル基またはアクリロイル基である。)に示すクロロメチル化カリックスアレーンとアミンとを反応させることにより製造することができる。

【0033】上記一般式(2)中、 $n$ および $R_1$ は一般式(1)に同じである。原料のカリックスアレーンの合成法については、「テトラヘドロン」、第45巻、1989年、2177~2181頁に記載の方法によって合成することができる。

【0034】本発明のカリックスアレーン誘導体の製造方法を以下に具体的に説明する。原料のクロロメチル化カリックスアレーンを溶媒に溶解し、アミンを添加して、適当な温度で攪拌することにより反応を行なうことができる。

【0035】添加するアミンの量は、原料のクロロメチル化カリックスアレーンのクロロメチル基に対して1~100倍モルがよく、反応を十分に進行させ、かつ精製を簡略化する点から2~10倍モルがより望ましい。

【0036】アミンとしては、1級アミン、2級アミンのどちらでもよいが、副反応を抑え、高収率で合成できる点から、2級アミンが好ましい。この2級アミンの具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン、ジブタノールアミン、1-メチルアミノ-2-エタノール、1-エチルアミノ-4-ブタノール、ジアリルアミン、ピペリジン、モルホリンなどを挙げることができる。

【0037】反応温度は特に制限はないが、適当な反応速度が得られ、操作が容易であることから15℃~60℃が望ましい。

【0038】反応溶媒は、原料と反応せず、かつ原料を溶解するものであれば特に制限はないが、原料のクロロメチル化カリックスアレーンの溶解性が高いことから、ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素が望ましい。

【0039】反応時間は0.5~5.0時間がよく、反応が完全に終了し、尚、副反応を起こさない点から1~5時間がより望ましい。

【0040】反応終了後は、溶媒および過剰のアミンを除けば、本発明のカリックスアレーン誘導体を得ることができる。溶媒およびアミンは減圧留去で除くことができ、沸点の高いアミンの場合は溶媒を留去せず、水を加えて洗浄を繰り返すことで除くことができる。

【0041】本発明のカリックスアレーン誘導体中、 $R_2$ および $R_3$ で示される基がハロゲン原子で置換された基である化合物は、次の方法により製造することができる。アミンとしてジエタノールアミンなどのアルコールアミンを用いることにより、カリックスアレーン誘導体に水酸基を導入し、次いでこの水酸基をハロゲン原子に変換することにより得ることができる。ハロゲン原子への変換は、水酸基を有するカリックスアレーン誘導体を過剰な塩化チオニル等のハロゲン化チオニル中に溶解し、またはジメチルホルムアミド等の溶媒に溶解した後、過剰のハロゲン化チオニルを加えて加熱攪拌することにより行なうことができる。

【0042】以上のようにして得られるカリックスアレーン誘導体(1)は、様々な溶媒に溶解する。また、この溶液をガラス板またはシリコン基盤上にスピンコート法によって塗布すると、結晶化の全くない平坦なフィルムを得ることができる。このようにして得られたカリックスアレーン誘導体のフィルムは、レジストのみならず、層間絶縁膜や表面被覆剤などに利用することができる。

【0043】本発明のカリックスアレーン誘導体を溶解し得る溶媒を挙げると次のとおりである。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル、プロピオ

(5)

特開2003-192649

7

ン酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘブタノンなどのケトン類などが挙げられる。

【0044】これらの溶媒のうちでも、環境負荷の低減や、溶解性の高さの観点から、エーテル類、エステル類、ケトン類が望ましい。

【0045】平坦なフィルムを得るためには、上記溶媒に溶解したカリックスアレーン誘導体の濃度は0.01~20重量%であることが好ましく、結晶化を抑えてレジスト用途として適当な膜厚を得るためには0.5~5重量%であることがより好ましい。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0047】実施例1

<カリックスアレーン誘導体：CA1の合成>温度計を20取付けた50mlの3つ口丸底フラスコに、5, 11, \*

8

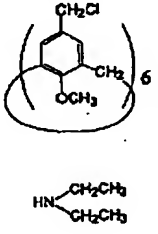
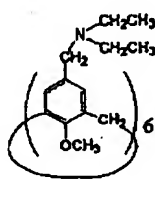
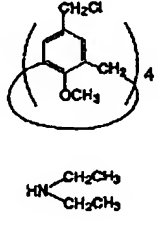
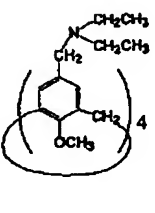
\* 17, 23, 29, 35-ヘキサクロロメチル-37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサメトキシカリックス〔6〕アレーン500mg (0.494mmol)を入れ、クロロホルム30mlに溶解した。この溶液にジエチルアミン1.8g (2.47mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、水30mlを加えて洗浄した。さらに水で洗浄し(30ml×5回)有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、表1に示すカリックスアレーン誘導体(CA1)452mg (収率74%)を白色固体として得た。分子量分析(LC-Mass)により、M+を確認し、核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H-NMR)測定により、化合物の構造を確認した。結果を表1に示した。

【0048】実施例2~18

<カリックスアレーン誘導体：CA2~CA18の合成>表1に示した原料を用いた他は実施例1と同様な方法でCA2~CA18を合成した。結果を表1~9に示した。

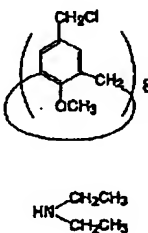
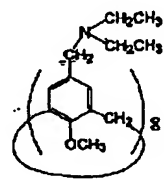
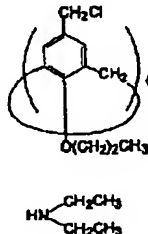
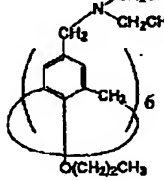
【0049】

【表1】

| カリックスアレーン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率 (%) | LC-Mass | <sup>1</sup> H-NMR  |
|--------------|---|---|--------|---------|---|
| CA1          |  |  | 74     | 1237    | 6.91(s, 12H, aromatic H)<br>3.90(s, 12H, -CH2-)<br>3.37(s, 12H, ArCH2N)<br>3.14(s, 18H, OCH3)<br>2.40(q, 24H, CH2CH3)<br>0.93(t, 36H, CH2CH3) |
| CA2          |  |  | 80     | 824     | 6.90(s, 8H, aromatic H)<br>3.89(s, 8H, -CH2-)<br>3.37(bs, 8H, ArCH2N)<br>3.12(s, 12H, OCH3)<br>2.40(q, 16H, CH2CH3)<br>0.95(t, 24H, CH2CH3)   |

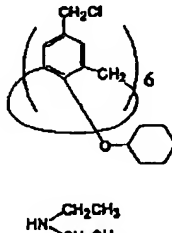
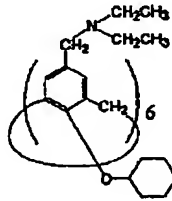
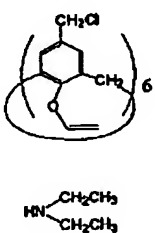
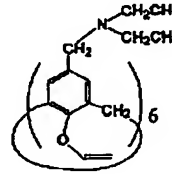
【0050】

【表2】

| カリクスアレ<br>ン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率<br>(%) | LC-<br>Mass | <sup>1</sup> H-NMR   |
|----------------|---|---|-----------|-------------|--|
| CA3            |  |  | 71        | 1649        | 6.92(s, 16H, aromatic H)<br>3.95(s, 16H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.39(s, 16H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.14(s, 24H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.41(q, 32H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.95(t, 48H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )   |
| CA4            |  |  | 69        | 1406        | 6.92(s, 12H, aromatic H)<br>3.95(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.95(t, 12H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>3.40(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>2.40(q, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>1.75(m, 18H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.98(m, 54H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |

【0051】

\* \* 【表3】

| カリクスアレ<br>ン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率<br>(%) | LC-<br>Mass | <sup>1</sup> H-NMR  |
|----------------|---|---|-----------|-------------|---|
| CA5            |  |  | 77        | 1648        | 6.93(s, 12H, aromatic H)<br>3.95(bs, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.35(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.68(m, 6H, OCH)<br>2.41(q, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>1.85-1.30(m, 60H, c-Hex)<br>0.95(t, 36H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )                          |
| CA6            |  |  | 56        | 1310        | 6.95(s, 12H, aromatic H)<br>6.64(dd, 6H, CH=CH <sub>2</sub> )<br>4.72(m, 12H, CH=CH <sub>2</sub> )<br>3.94(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.37(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>2.41(q, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.95(t, 36H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |

【0052】

【表4】

(7)

特開2003-192649

11

12

| カリックスアレ<br>ン誘導体 | 原料 | 生成物 | 収率<br>(%) | LC-<br>Mass | <sup>1</sup> H-NMR   |
|-----------------|----|-----|-----------|-------------|--|
| CA7             |    |     | 80        | 1609        | 7.22-6.85(m, 42H, aromatic H)<br>3.95(bs, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.39(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>2.41(q, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.95(t, 36H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )                                    |
| CA8             |    |     | 76        | 1694        | 7.19-6.90(m, 42H, aromatic H)<br>5.30(m, 12H, OCH <sub>2</sub> Ph)<br>3.95(bs, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.39(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>2.41(q, 24H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.95(t, 36H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |

【0053】

\* \* 【表5】

| カリックスアレ<br>ン誘導体 | 原料 | 生成物 | 収率<br>(%) | LC-<br>Mass | <sup>1</sup> H-NMR  |
|-----------------|----|-----|-----------|-------------|---|
| CA9             |    |     | 68        | 1562        | 6.90(s, 12H, aromatic H)<br>6.00(m, 6H, =CH <sub>2</sub> )<br>5.49(m, 6H, =CH <sub>2</sub> )<br>3.92(bs, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.35(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>2.40(q, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>1.93(bs, 18H, CH <sub>3</sub> C=CH <sub>2</sub> )<br>0.95(t, 36H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |
| CA10            |    |     | 62        | 1477        | 6.90(s, 12H, aromatic H)<br>6.10(m, 12H, CH=CH <sub>2</sub> )<br>5.71(m, 6H, CH=CH <sub>2</sub> )<br>3.92(bs, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.35(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>2.40(q, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.95(t, 36H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )   |

【0054】

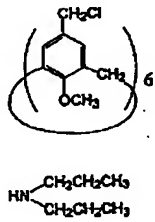
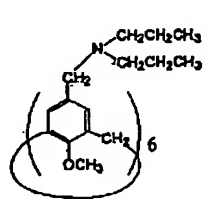
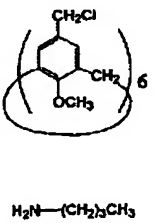
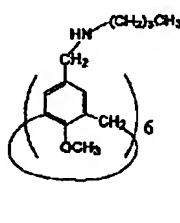
【表6】

(8)

特開2003-192649

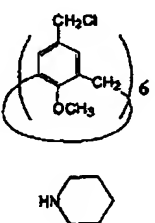
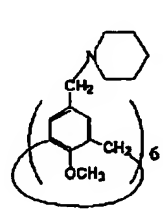
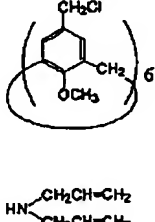
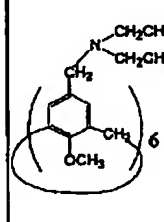
13

14

| カリックスアレーン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率 (%) | LC-Mass | <sup>1</sup> H-NMR   |
|--------------|---|---|--------|---------|--|
| CA11         |  |  | 73     | 1477    | 6.90(s, 12H, aromatic H)<br>3.89(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.35(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.18(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.28(q, 24H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>1.36(m, 24H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>0.78(t, 36H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |
| CA12         |  |  | 80     | 1237    | 6.92(s, 12H, aromatic H)<br>3.95(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.39(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.14(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.55(m, 12H, NHCH <sub>2</sub> )<br>1.35(m, 24H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )<br>0.95(m, 18H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )   |

{0055}

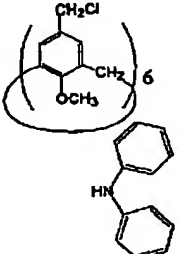
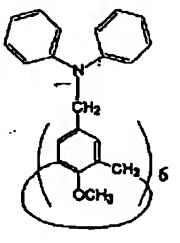
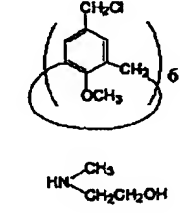
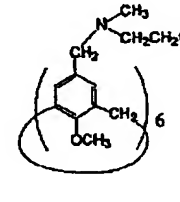
\* \* 【表7】

| カリックスアレーン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率 (%) | LC-Mass | <sup>1</sup> H-NMR  |
|--------------|---|---|--------|---------|---|
| CA13         |  |  | 84     | 1309    | 6.89(s, 12H, aromatic H)<br>3.88(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.27(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.14(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.26(bs, 24H, NCH <sub>2</sub> )<br>1.50(bs, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )<br>1.24(bs, 12H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -) |
| CA14         |  |  | 73     | 1381    | 6.82(s, 12H, aromatic H)<br>5.17-5.83(m, 36H, CH=CH <sub>2</sub> )<br>3.83(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.27(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.15(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>3.03(m, 24H, NCH <sub>2</sub> )   |

{0056}

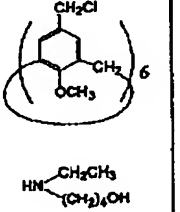
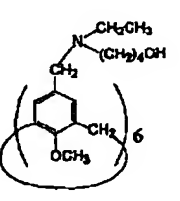
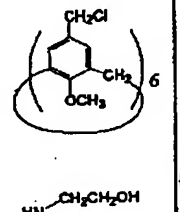
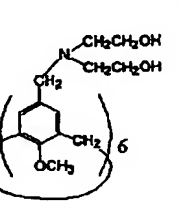
【表8】



| カリックスアレーン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率 (%) | LC-Mass | <sup>1</sup> H-NMR   |
|--------------|---|---|--------|---------|--|
| CA15         |  |  | 80     | 1814    | 7.10-6.43(s, 72H, aromatic H)<br>3.90(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.39(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.13(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.52(m, 12H, NHCH <sub>2</sub> )  |
| CA16         |  |  | 87     | 1249    | 6.88(s, 12H, aromatic H)<br>3.91(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.52(t, 12H, CH <sub>2</sub> OH)<br>3.34(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.18(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.45(t, 12H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )<br>2.13(s, 18H, NCH <sub>3</sub> ) |

【0057】

\* \* 表9

| カリックスアレーン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率 (%) | LC-Mass | <sup>1</sup> H-NMR  |
|--------------|---|---|--------|---------|---|
| CA17         |  |  | 74     | 1502    | 6.81(s, 12H, aromatic H)<br>3.90(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.61(t, 12H, CH <sub>2</sub> OH)<br>3.42(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.18(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.40(m, 24H, NCH <sub>2</sub> )<br>1.57(bs, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )<br>0.95(t, 18H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) |
| CA18         |  |  | 87     | 1429    | 6.88(s, 12H, aromatic H)<br>3.91(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.34(m, 36H, CH <sub>2</sub> OH, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.20(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.57(m, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )   |

## 【0058】実施例19

実施例16で得られたカリックスアレーン誘導体 (CA16) 500mg (0.40mmol) をN, N'-ジメチルホルムアミド50mlに溶解し、0℃に冷却した。この溶液に塩化チオニル571mg (4.8mmol)

1)を滴下し、徐々に室温に戻した後、50℃に加熱して1時間攪拌した。反応終了後、1N水酸化ナトリウム水溶液50mlを加え、クロロホルム100mlを加えて抽出した。さらにクロロホルム相を水で洗浄(100ml×2)した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒

(10)

特開2003-192649

17

を留去した。得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒、酢酸エチル：n-ヘキサン＝1：2）により精製し、表10に示すカリックスアレーン誘導体（CA19）353mg（収率65%）を白色固体として得た。分子量分析（LC-Mass）により、M+を確認し、核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）測定により、化合物の構造を確認した。結果を表10に示した。

\*

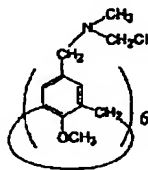
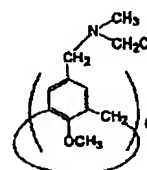
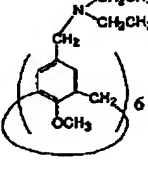
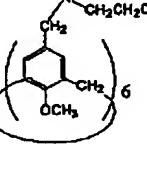
18

\*【0059】実施例20～21

<カリックスアレーン誘導体：CA20～CA21の合成>表10～表11に示した原料を用いた他は実施例19と同様な方法でCA20～CA21を合成した。結果を表10～表11に示した。

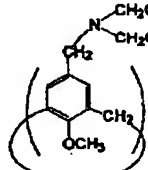
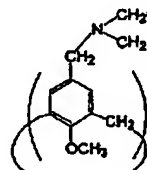
【0060】

【表10】

| カリックスアレーン誘導体 | 原料   | 生成物  | 収率 (%) | LC-Mass | $^1\text{H-NMR}$  |
|--------------|--|--|--------|---------|---|
| CA19         |   |   | 78     | 1356    | 6.89(s, 12H, aromatic H)<br>3.90(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.47(t, 12H, CH <sub>2</sub> Cl)<br>3.37(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.21(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.84(t, 12H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )<br>2.19(t, 18H, NCH <sub>3</sub> )  |
| CA20         |  |  | 62     | 1612    | 6.92(s, 12H, aromatic H)<br>3.90(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.45(t, 12H, CH <sub>2</sub> Cl)<br>3.42(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.18(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.40(m, 24H, NCH <sub>2</sub> )<br>1.55(bs, 24H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )<br>0.94(t, 18H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) |

【0061】

※ ※【表11】

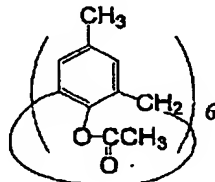
| カリックスアレーン誘導体 | 原料  | 生成物   | 収率 (%) | LC-Mass | $^1\text{H-NMR}$  |
|--------------|---|---|--------|---------|---|
| CA21         |  |  | 68     | 1651    | 6.92(s, 12H, aromatic H)<br>3.91(s, 12H, -CH <sub>2</sub> -)<br>3.56(s, 12H, ArCH <sub>2</sub> N)<br>3.40(t, 12H, CH <sub>2</sub> Cl)<br>3.23(s, 18H, OCH <sub>3</sub> )<br>2.83(m, 24H, NCH <sub>2</sub> ) |

【0062】実施例22および比較例1

実施例1～21で得られたカリックスアレーン誘導体（CA1～CA21）を攪拌しながら種々の溶媒に2重量%になるよう溶解した。この時、完全に溶解するまでの時間により溶解度を評価した。比較のために、下記式

【0063】

【化8】



(3)

50 【0064】

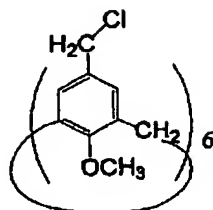
(11)

特開2003-192649

19

20

【化9】



(4)

\*【0065】に示すアセチル化カリックスアレーン(3)およびクロロメチル化カリックスアレーン(4)を同様に各種の溶媒に溶解させた。その結果を表12に示した。

【0066】

【表12】

\*

| 化合物  | エタノール | PGME | 酢酸エチル | メチルエチルケトン | PE | PGMEA | クロロホルム | ジクロロメタン | トルエン | エタノール | アセトン | MEK | 2-ヘキサノン |
|------|-------|------|-------|-----------|----|-------|--------|---------|------|-------|------|-----|---------|
| CA1  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA2  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA3  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA4  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA5  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA6  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA7  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA8  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA9  | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA10 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA11 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA12 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA13 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA14 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA15 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA16 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA17 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA18 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA19 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA20 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| CA21 | ●     | ●    | ●     | ●         | ●  | ●     | ●      | ●       | ●    | ●     | ●    | ●   | ●       |
| (3)  | x     | x    | ●     | ●         | x  | x     | ●      | ●       | x    | x     | x    | x   | x       |
| (4)  | x     | x    | x     | x         | x  | x     | ●      | ●       | x    | x     | x    | x   | x       |

●=10秒以内に溶解  
○=10秒～5分で溶解  
x=不溶

PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル  
PE=ポリエチレン  
PGMEA=プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート  
MEK=メチルエチルケトン

【0067】実施例23および比較例2

実施例1～21で得られたカリックスアレーン誘導体をプロピレングリコールモノメチルエーテルに2重量%となるよう溶解し、スピンコート法によりガラス板状に塗布し、80℃で乾燥してフィルムを形成した。このフィルムを顕微鏡で観察すると、結晶が全く確認されない平坦膜であることを確認した。

【0068】比較のために比較例1で用いたアセチル化カリックスアレーン(3)およびクロロメチル化カリッ

クスアレーン(4)を2重量%となるようにクロロホルムに溶解し、同様にフィルムを形成した。このフィルムの顕微鏡観察を行ったところ多くの結晶が観察された。

【0069】

【発明の効果】本発明により、従来のカリックスアレーン誘導体より多種の溶媒に溶解し、また結晶化の起こらない平坦なフィルムを形成できるカリックスアレーン誘導体を得ることができる。